

논문 17-3-8

이산화질소 감지용 다중벽 탄소나노튜브 가스센서의 제작 및 감응 특성

Fabrication and Sensing Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Gas Sensor for NO₂ Detection

조우성^{1,2a}, 문승일¹, 김영조², 이윤희³, 주병권¹

(Woo-Sung Cho^{1,2a}, Seung-Il Moon¹, Young-Cho Kim², Yun-Hi Lee³, and Byeong-Kwon Ju¹)

Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) were synthesized by thermal chemical vapor deposition(CVD) method. To fabricate CNT gas sensor, catalyst metal layer was deposited on microstructure. The CNT gas detecting layer was grown by thermal CVD method on the catalyst metal layer. In order to investigate the gas sensing characteristics of the fabricated CNT gas sensor, it was exposed in NO₂ gas and sensitivity, response, and recovery time were measured. As the result, this sensor has better reproductibility and faster recovery time than another CNT gas sensors.

Key Words : CNT, Thermal CVD, Gas Sensor

1. 서론

공기중에 적은 농도의 가연성 가스 또는 독가스를 검출하기 위한 다양한 형태의 센서들이 있다. 이 중에서 반도체 가스센서들은 그 구조가 간단하고 제작 비용이 낮다는 점에서 관심을 모으고 있다[1-3]. 그러나 기존 반도체 가스센서들의 단점은 높은 동작온도(200~500℃)에 있다. 왜냐하면 이 높은 동작온도를 유지하기 위해서 전력 소모가 발생하기 때문이다. 만일 가스센서가 상온에서 동작하여, 전력 소모를 줄일 수 있다면 보다 넓은 분야에 응용될 수 있을 것이다[1,4,5].

1991년 Iijima에 의해 탄소나노튜브가 발견된 이후, 넓은 표면적, 화학적 안정성, 높은 가스 흡착성, 나노크기의 직경 등의 장점 때문에 가스센서로

서의 가능성이 연구되고 있는데, 이는 기존 반도체 센서와 달리 상온동작이 가능하고 센서의 소형화가 가능하기 때문이다[6-9].

기존의 연구에 의하면 NH₃, NO₂, O₂ 분위기에서 탄소나노튜브의 전기전도도는 가스 흡착으로 인해 변화한다고 알려져 있다[7,10]. 이러한 특징을 이용하여 저항성 탄소나노튜브 가스센서[7,8], 커패시터의 원리를 응용한 탄소나노튜브 가스 센서[11]가 현재까지 발표되었다. 그러나 탄소나노튜브 가스 센서들의 공통적인 문제점은 가스 검출 후에 회복시간이 필요하다는 것이다. 즉, 가스 재검출 시간이 느려 센서의 재사용이 매우 비효율적이라는 것을 의미한다[7].

본 논문에서는 탄소나노튜브 감지막 열처리를 위한 마이크로히터와 마이크로히터의 열손실을 줄이기 위한 다이아프램[12], 직접적으로 탄소나노튜브 성장을 위한 촉매금속층이 포함되어 있는 미세구조체에 열 화학기상증착법[13]을 이용하여 선택적으로 탄소나노튜브를 성장시켜 가스센서를 제작하였고, 상온에서 이산화질소에 노출시 전기적 특성변화를 관찰하고 회복시 마이크로히터를 이용해 센서의 회복특성을 개선하고자 하였다.

1. 한국과학기술연구원 마이크로시스템 연구센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)

2. 청운대학교 전자공학과

3. 고려대학교 물리학과

a. Corresponding Author : wscho@kist.re.kr

접수일자 : 2003. 12. 8

1차 심사 : 2003. 12. 18

심사완료 : 2003. 12. 30

2. 실험 및 고찰

2.1 가스센서 제작

탄소나노튜브 가스센서는 MEMS 공정으로 미세구조체를 먼저 제작한 후에, 촉매금속을 이용한 열 화학기상증착법으로 감지막에 사용되는 탄소나노튜브를 선택적으로 성장시켰다.

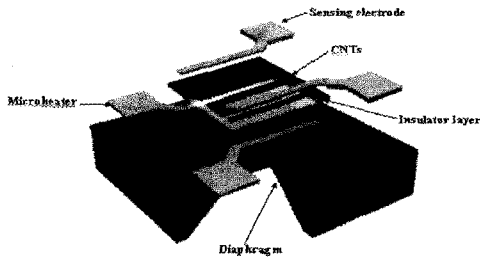


그림 1. 탄소나노튜브 가스센서의 구조.
Fig. 1. Structure of CNT gas sensor.

그림 1은 가스센서의 구조를 보여주고 있다. 가스센서 구조는 Si/SiO₂/Si₃N₄로 양면 가공된 실리콘 기판 위에 버퍼층(SiO₂) - 마이크로 히터(Cr) - 절연막(SiO₂) - 촉매금속(Co) - 감지전극(Cr) 층으로 되어있다.

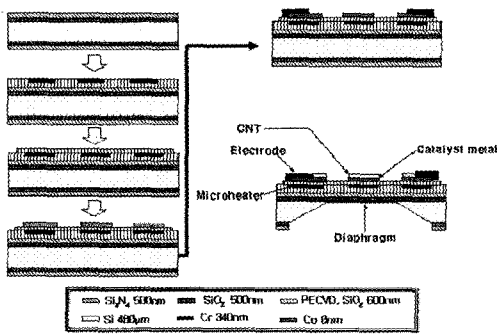


그림 2. 탄소나노튜브 가스센서 제작 공정.
Fig. 2. Fabrication process of CNT gas sensor.

그림 2는 탄소나노튜브 가스센서 제작 공정을 나타내었다. 양면 가공된 실리콘 기판 위에 Plasma Enhanced CVD(PECVD)법을 이용해 버퍼층으로 사용되는 SiO₂ 박막을 증착하고, 히터 위에 사용되는 박막과의 평탄화를 위해서 Reactive Ion

Etching(RIE)법으로 SiO₂를 식각한 후에 마이크로 히터로 사용되는 Cr 박막을 RF-sputtering법으로 증착하고 lift-off법으로 형성하였다. 그 위에 마이크로히터와 촉매금속박막의 전기적 절연을 위한 절연막을 PECVD법으로 SiO₂ 박막을 증착하고, RIE법으로 식각하여 형성하였으며 열 화학기상증착법에 의해 직접적으로 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 촉매금속을 RF-sputtering법으로 증착하고 lift-off법으로 형성한 후에 전극으로 사용되는 Cr 박막을 RF-sputtering법으로 증착하고 lift-off법으로 형성하였다.

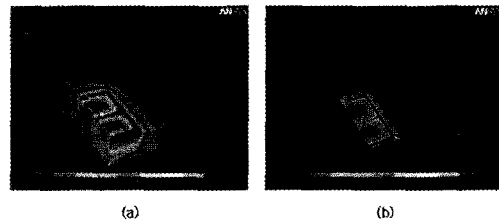


그림 3. 마이크로히터의 열 분포 시뮬레이션.
Fig. 3. Simulation on the temperature distribution of microheater.

그림 3은 ANSYS 프로그램의 유한 요소법을 이용한 마이크로히터의 열 분포 시뮬레이션을 보여주고 있다. (a)는 다이어프램을 이용하지 않은 마이크로히터의 열분포를 수치해석한 것으로, 실리콘의 큰 열전도도로 인하여 기판 뒷면의 실리콘쪽으로 많은 열손실이 발생하는 것을 나타내고 있다. (b)는 다이어프램을 이용한 마이크로히터의 열분포를 수치해석한 것으로, 뒷면의 실리콘을 통하여 외부로 빠져나가는 열손실이 크게 감소하는 것을 나타내고 있다. 이러한 이유에서 마이크로히터의 온도를 200℃로 형성하기 위해서 다이어프램을 이용하지 않고 제작된 마이크로히터의 소비전력은 14W이며, 다이어프램을 이용하여 제작된 마이크로히터의 소비전력은 2W였다.

이러한 다이어프램의 열차단 특성을 이용하여 실리콘 기판 뒷면에 RIE법을 이용하여 식각창을 형성하고 KOH로 식각하여 다이어프램을 형성하였다. 이와 같은 공정으로 제작된 미세구조체에 열 화학기상증착법을 사용하여 750℃의 온도분위기에서 아세틸렌(C₂H₂)를 10sccm으로 주입하여 탄소나노튜브를 성장시켜 센서를 제작하였다.

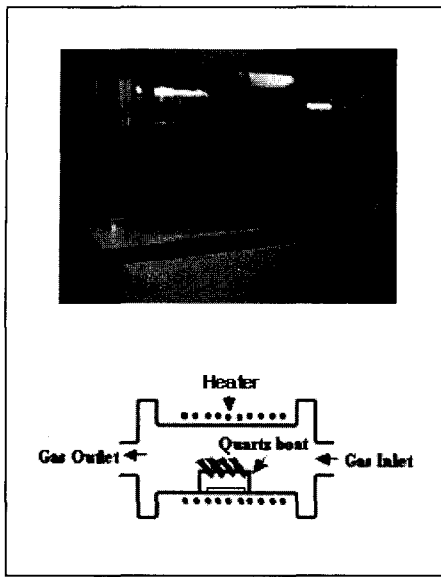


그림 4. 열 화학기상증착장치.
Fig. 4. Thermal CVD apparatus.

그림 4는 탄소나노튜브 성장에 사용한 열 화학 기상증착장치와 구조를 나타내고 있다. 열 화학 기상증착장치는 크게 반응성 가스 주입구 및 배출구, 온도를 상승시킬 히터, 챔퍼 안의 온도를 측정하기 위한 온도센서로 구성되어 있다. 성장 방법은 제작된 미세구조체를 챔버 안에 로딩한 후에 750℃에서 암모니아를 이용하여 촉매금속을 나노입자로 형성해주기 위한 전처리과정을 거치고 750℃, 10sccm 아세틸렌 가스 분위기에서 5분 동안 성장시켰다.

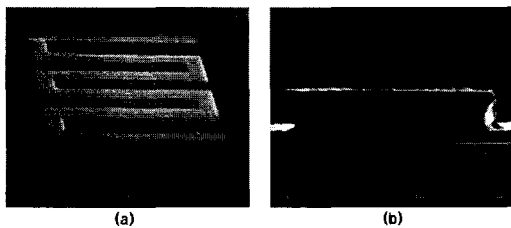


그림 5. 제작된 센서의 SEM 사진.
(a) 표면 (b) 단면
Fig. 5. SEM image of fabricated CNT gas sensor,
(a) Top view, (b) Cross sectional view

그림 5는 제작된 센서의 SEM 사진을 보여주고 있다. (a)의 SEM 사진은 센서의 평면을 보여주고 있다. 마이크로미터 선폭 15 μm , 탄소나노튜브 감지막 선폭 100 μm , 탄소나노튜브 감지막 크기 1mm \times 1mm, 센서 크기 3mm \times 3mm이다. (b)의 SEM사진은 센서의 단면을 나타내고 있다.

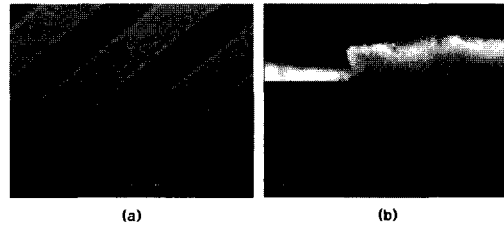


그림 6. 센서의 단면 SEM 사진.
Fig. 6. Cross-sectional view SEM image of CNT gas sensor.

그림 6은 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다. (a)는 탄소나노튜브 감지막 SEM 사진이며, (b)는 성장된 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진이다.

2.2 가스 측정 방법

제작된 탄소나노튜브 가스센서는 탄소나노튜브 가스흡착에 따른 탄소나노튜브의 전기적 변화를 이용하여 가스를 검출하는 일종의 전기 저항성 센서이다.

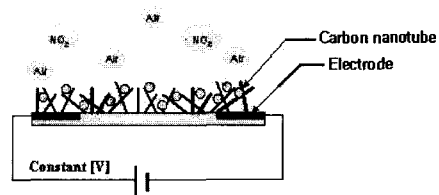


그림 7. 탄소나노튜브 가스센서의 가스 흡착 원리.
Fig. 7. Principle of the gas adsorption in CNT gas sensor.

그림 7은 탄소나노튜브 가스센서의 가스 흡착원리에 대한 모식도를 보여주고 있다. 일정한 전압을 인가하고 이산화질소 주입했을 때의 이산화질소 분자가 탄소나노튜브와 물리적으로 흡착하게 되고 흡착된 이산화질소 분자에 의해서 탄소나노튜브의 전기 전도도가 변화하게 된다.

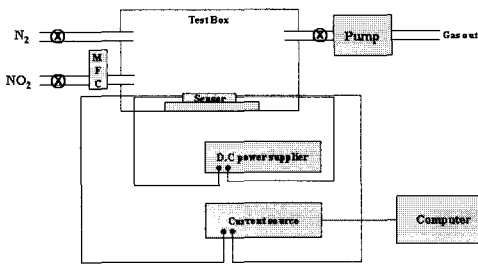


그림 8. 측정시스템 개략도.
Fig. 8. Schematic of flow system used for measuring the sensitivity of device.

그림 8은 가스를 검출하기 위한 측정시스템을 보여주고 있다. 이산화질소를 측정하기 위한 챔버, 챔버 안의 이산화질소를 제거해 주기 위한 질소 가스와 진공 펌프, 이산화질소 주입량을 조절하는 Mass Flow Controller(MFC), 센서의 전기 전도도를 측정하기 위한 측정장비(Keithley 2400 series source measure meter), 마이크로히터에 전압을 인가할 전압원으로 구성되어 있다.

Power supply에서 공급된 전압으로 마이크로히터의 온도를 조절할 수 있다. 그리고 가스 측정시 사용되는 감지 방식은 센서에 D.C IV를 인가하고 전류변화를 측정하였다. 이렇게 측정된 출력 전류를 옴의 법칙에 의해 아래와 같이 센서 저항(R_s)으로 나타낸다.

$$R_s = \frac{V}{I}$$

이렇게 계산된 센서 저항을 이산화질소를 주입하기 전과 가스 주입 후로 나누어 다음과 같이 감도를 표현할 수 있다.

$$S(\%) = \frac{(R_{air} - R_s)}{R_{air}} \times 100$$

여기서, R_{air} 는 이산화질소를 주입하기 전 저항값이고, R_s 는 이산화질소를 주입 후의 센서 저항값이다.

본 논문에서는 1기압, 상온에서 탄소나노튜브를 이용하여 발생하는 초기 저항값(R_{air})의 안정화를

위해 전압을 인가해준 상태에서 일정한 시간동안 유지시킨 후 가스를 주입하였다. 검출 후에는 마이크로 히터에 전압을 인가하여 200°C까지 온도를 상승시켜 감응막을 직접적으로 가열하였다.

2.3 센서의 가스 감응 특성

상온, 1기압, 5sccm의 이산화질소를 주입하고 시간에 따른 전류변화를 측정하였으며, 주입된 이산화질소를 제거하기 위해 마이크로 히터를 200°C까지 상승시켜 탄소나노튜브 감지막을 가열하였다.

그림 9는 이산화질소에 대한 탄소나노튜브의 가스 감응 특성을 보여준다. 주입되는 NO₂ 가스를 40초 동안 유지하고 약 8분 정도의 시간동안 유지시켰을 때 센서의 전류가 12.5mA 증가하였다. 마이크로히터를 사용하여 3분동안 가열하였을 때 전류가 약 23.4mA 감소하였다. 챔버에 가스 배기시 챔버 내의 압력과 온도가 서서히 안정화됨에 따라 센서의 전류 변화도 안정화됨을 나타내고 있다.

센서의 감도는 약 28%로 나타났으며, 이산화질소에 대한 응답 시간은 약 30초로 나타났다. 또한 회복시간은 약 3분 정도로 매우 빠르게 회복되는 것을 보여주고 있다.

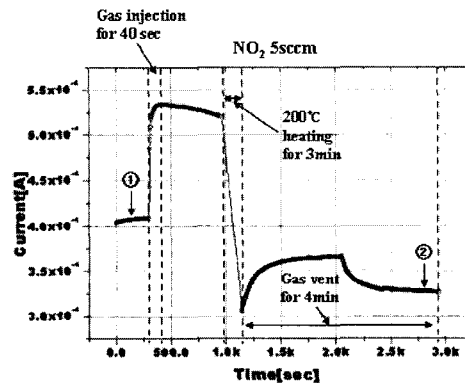


그림 9. 이산화질소 감응 특성.
Fig. 9. The detection characteristics of NO₂ 5sccm at room temperature.

위의 그래프에서 ①번 구간의 초기값과 ②번 구간의 최종값과의 차이는 센서의 상태가 완전히 회복되지 않는 관계로 인해 초기값이 마이크로히터에 의한 가열 후보다 훨씬 높은 것으로 추정된다.

3. 결 론

본 논문에서는 기존의 반도체 가스센서를 개선하고자 가스센서의 소재로 다중벽 탄소나노튜브를 이용하여 미세구조체를 포함하는 가스센서를 제작하고 이산화질소에 대한 감응특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 5sccm의 이산화질소에 대해 28%의 감도를 보였다. 이러한 낮은 감도는 기존에 단일벽 탄소나노튜브에 비해 떨어지나 탄소나노튜브 성장 및 구조체 디자인을 조절한다면 감도를 높일 수 있을 것이라고 생각된다.
- 2) 회복시 마이크로히터를 사용하여 200℃로 직접 탄소나노튜브 감지막에 가열했을 때 약 3분 정도의 회복시간을 보여 기존 탄소나노튜브 가스센서의 단점인 회복특성을 크게 개선할 수 있었다. 이러한 회복시간 단축효과는 열에너지가 이산화질소와 탄소나노튜브 사이의 물리적 결합을 쉽게 끊을 수 있도록 도와주는 것으로 추정된다.
- 3) 응답시간은 이산화질소에 노출되었을 때 약 30초를 보여 이산화질소에 대한 탄소나노튜브 흡착이 매우 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부와 산업자원부의 IMT2000 출연금 기술개발 사업의 나노기술분야 프로젝트의 지원을 받아 수행되었음.

참고 문헌

- [1] 박종구, 이경재, "나노기술개발의 최근동향", 대한금속재료학회 재료마당, 13권, 2호, p. 38, 2000.
- [2] 김기일, 강현무, 김강희, 손종구, 배상진, "핵심정보분석을 통한 국가 전력산업 고도화 지원체제 구축사업-탄소나노튜브", 한국과학기술정보연구원.
- [3] 박춘배, 송민중, "세라믹 센서의 현상과 장래 동향 (가스센서와 습도센서를 중심으로)", 전기전자재료학회논문지, 7권, 5호, p. 438, 1994.
- [4] G. Wiegleb and J. Heitbaum, "Semiconductor gas sensor for detecting NO and

- CO traces in ambient air of road traffic," Sens. Actuators B, Vol. 17, p. 93, 1994.
- [5] D.E. Williams, "Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors", Sens. Actuators B, Vol. 57, p. 1, 1999.
- [6] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [7] Jing Kong, Nathan R. Franklin, Chongwu Zhou, Michael G. Chapline, Shu Peng, Kyeongjae Cho, and Hongjie Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", Science, Vol. 287, p. 622, 2000.
- [8] Philip G. Collins, Keith Bradley, Masa Ishigami, and A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes," Science, Vol. 287, p. 1801, 2000.
- [9] 김용현, 심홍선, 김용성, 장기주, "탄소나노튜브의 전자구조", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 13, 2000.
- [10] Jijun Zhao, Alper Buldum, Jie Han, and Jian Ping Lu, "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles," Nanotechnology, Vol. 13, p. 195, 2002.
- [11] Keat G. Ong and Craig A. Grimes, "A carbon nanotube-based sensor for CO₂ monitoring", Sensors, Vol. 1, p. 193, 2001.
- [12] M. Baroncini, P. Placidi, A. Scorzoni, G. C. Cardinali, L. Dori, and S. Nicoletti, "Characterization of an embedded micro-heater for gas sensors application", VLSI Technology, Systems, and Applications, p. 164, 2001.
- [13] 이철진, 민병돈, "탄소나노튜브 합성기술", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 22, 2000.